

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 27 079 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 27 079.4
㉔ Anmeldetag: 25. 6. 97
㉕ Offenlegungstag: 7. 1. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 B 19/02
C 09 D 17/00
C 07 D 498/04
C 08 K 5/15
C 08 K 5/3437
// C09D 11/02, D06N
3/00

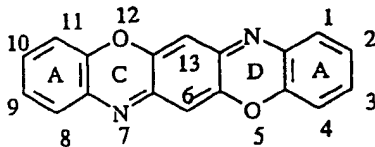
DE 197 27 079 A 1

⑦① Anmelder:
Clariant International Ltd., Muttensz, CH

⑦④ Vertreter:
Spott Weinmiller & Partner, 80336 München

⑦② Erfinder:
Kempter, Peter, 65812 Bad Soden, DE; Kaul, Bansi
Lal, Biel-Benken, CH

⑤④ Triphendioxazin
⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind Triphendioxan-Verbin-
dungen der allgemeinen Formel I



wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig vonein-
ander, linear, in 2, 3- und 9, 10-Stellung, oder angular in 1,
2- und 8, 9- oder in 3, 4- und 10, 11-Stellung, anelliert Rin-
ge mit den Restgliedern der Formeln $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{NH}$,
 $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{NH}$, $-\text{CO}$,
 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}_2=\text{N}$, $-\text{CR}_2=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}$,
 $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{O}$, $-\text{NH}-\text{CR}_1=\text{N}$, $\text{NH}-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{N}$ oder $-\text{NH}-$
 $\text{CO}-\text{CHR}_1-\text{NH}$ enthalten,
 R_1 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Phenyl,
 R_2 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Phenyl,
 m 1 oder 2 bedeuten und
wobei die angularen Moleküle in 3- und 10-Stellung bzw.
in 2- und 9-Stellung je eine C_{1-2} Alkoxygruppe tragen kön-
nen,
das Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwen-
dung als Pigmente mit hoher Migrations- und Lösungs-
mittelechtheit.

DE 197 27 079 A 1

Beschreibung

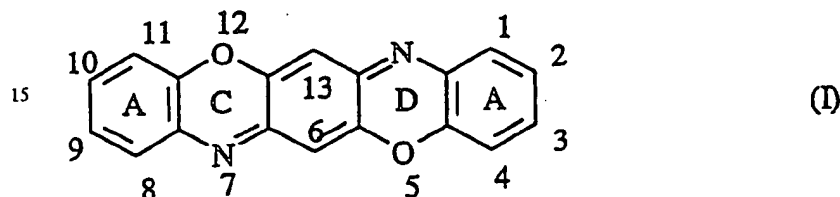
Gegenstand der Erfindung sind chlorfreie Triphendioxazin-Verbindungen, die untenstehender allgemeinen Formel I entsprechen sowie deren Verwendung als Pigmente, insbesondere zum Färben von Kunststoffmassen. Die Erfindung be-

trifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Triphendioxazin-Verbindungen.

In der gleichzeitig anhängenden Patentanmeldung DE 44 42 291.1 werden die dichlorierten Triphendioxazin-Verbindungen offenbart.

Es wurde nun gefunden, daß man die chlorfreien Triphendioxazin-Verbindungen erhält, wenn man die Kondensationsreaktion in Gegenwart von organischen Carbonsäuren durchführt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Triphendioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig voneinander, linear, in 2,3- und 9,10-Stellung, oder angular in 1,2- und 8,9- oder in 3,4- und 10,11-Stellung, anelliert, Ringe mit den Restgliedern der Formeln $-NR_1$, $-(CO)_m-NH-$, $-CR_1=CH-CO-NH-$, $-O-CH_2-CO-NH-$, $-CO-CH=CR_1-NH-$, $-CO-NH-CO-NH-$, $-CO-NH-CR_2=N-$, $-CR_2=N-CO-NH-$, $-NR_1-(CO)_m-O-$, $-NH-CR_1=N-$, $-NH-CO-CR_2=N-$ oder $-NH-CO-CH(R_1)-NH-$ enthalten,

R_1 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl,

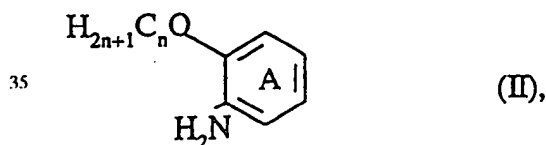
R_2 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl,

m 1 oder 2 bedeuten und

wobei die angularen Moleküle in 3- und 10-Stellung, bzw. in 2- und 9-Stellung je eine C_{1-2} -Alkoxygruppe tragen können.

Unter den genannten Alkyl- und Alkoxyresten sind diejenigen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

Die Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon mit 2 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel II



worin n 1, 2 oder 3 bedeutet,

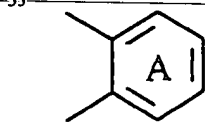
in Gegenwart einer organischen Carbonsäure, insbesondere para-Toluol-Sulfonsäure, kondensiert. Falls die an den Ringen A anellierten Heterocyclen verschieden sind, müssen unterschiedliche Verbindungen der Formel II eingesetzt und Maßnahmen für eine asymmetrische Kondensation getroffen werden. Die Kondensationsreaktion wird in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise ortho-Dichlorbenzol, durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt (siehe z. B. DE-OS 28 55 883) oder lassen sich in Analogie zu bekannten, beschriebenen Verfahren, bzw. auf eine andere, dem Fachmann geläufige Methode ohne Schwierigkeiten herstellen.

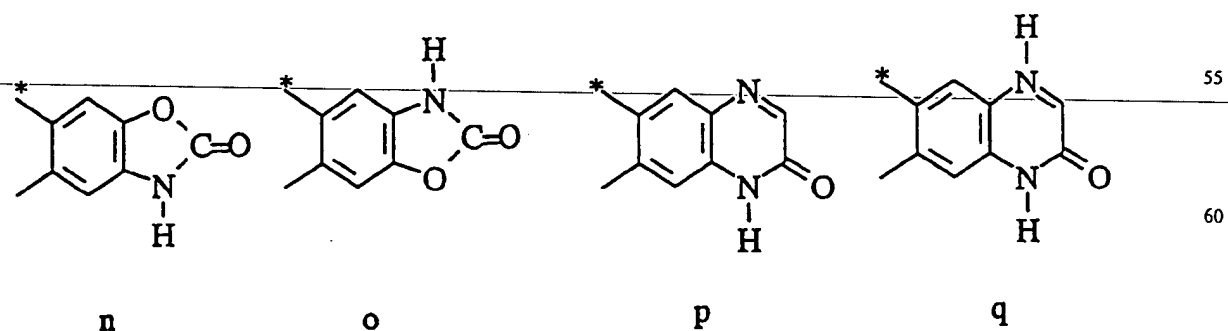
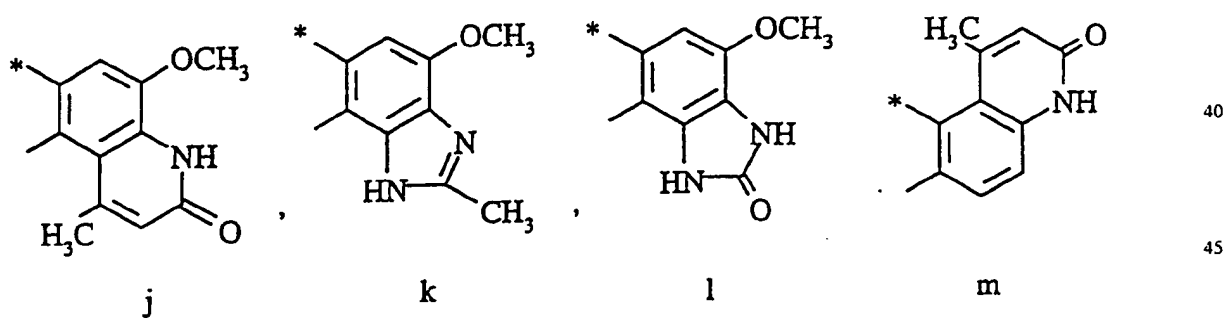
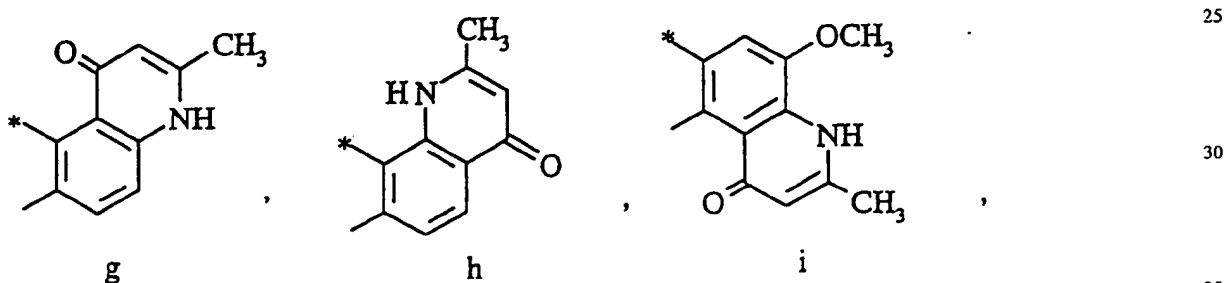
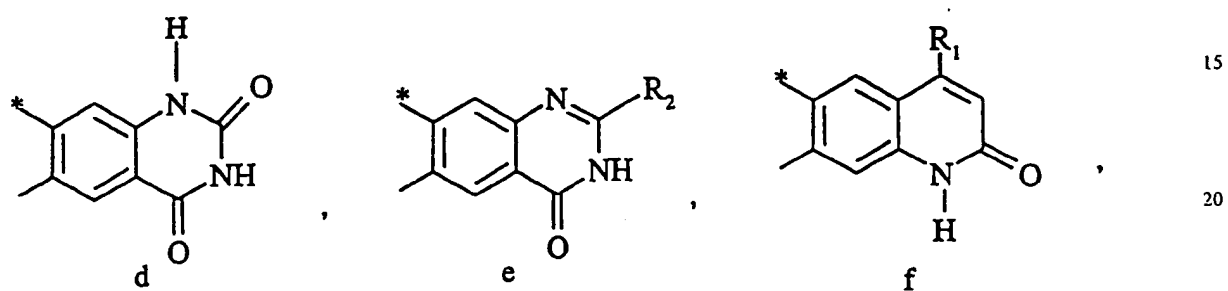
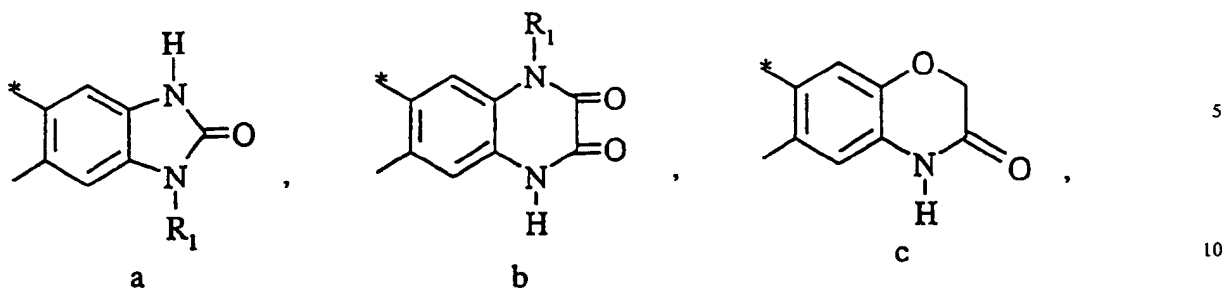
Dem Fachmann ist bekannt, daß die Kondensationsreaktion im allgemeinen nicht vollständig zu den erfindungsgemäßen chlorfreien Verbindungen der Formel I führt; es entsteht daneben praktisch immer eine gewisse Menge Monochlor- und Dichlorverbindung. Je mehr organische Carbonsäure als Kondensationsmittel im Reaktionsgemisch vorhanden ist, desto reiner ist das Endprodukt.

Da die Abtrennung der chlorfreien Triphendioxazin-Verbindungen äußerst schwierig ist und die vorteilhaften Eigenschaften auch im Gemisch mit den mono- und dichlorierten Verbindungen zur Geltung kommen, wird das anfallende Gemisch, vorzugsweise nach der üblichen Nachbehandlung, als Pigment, z. B. zum Färben von Kunststoffmassen, in der Lackindustrie, für den Textildruck oder als Druckfarben im graphischen Gewerbe verwendet.

In bevorzugten Pigmenten der Formel I entsprechen die Formelteile



vorzugsweise den Formeln a bis q.



wobei die mit * bezeichnete Bindung zum Stickstoffatom führt und
 R_1 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 R_2 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

bedeuten.

Am meisten bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen beide Ringe A den Formelteilen a) oder j) entsprechen. Die erfindungsgemäßen Pigmente der Formel I eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf ölig oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z. B. Flockulationsechtheit, Kristallisierbarkeit und Dispergierechtheit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittlechtheit aus.

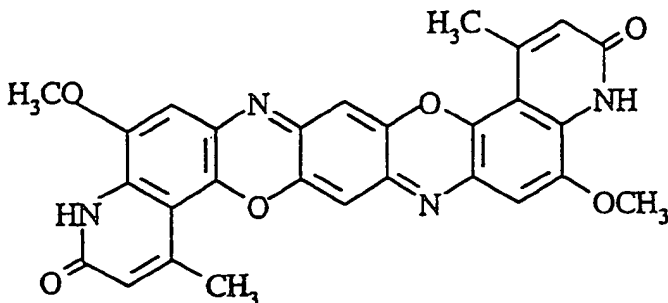
Durch die Nachbehandlung der Rohpigmente in organischen Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen, z. B. 110–200°C können die Pigmenteigenschaften oft weiter verbessert werden. Als organische Lösungsmittel (in denen die Pigmente selbst aber nicht gelöst werden) kommen z. B. Chlorbenzol (Gemisch), Nitrobenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Eisessig, Äthylenglykol oder Chinolin in Betracht. Diese Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Ein Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteils Wasser.

Beispiel 1

In 300 Volumenteile o-Dichlorbenzol werden 24 Teile 4-Methyl-5,8-dimethoxy-6-aminochinolon-(2), 12 Teile Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon) und 8,5 Teile wasserfreies Natriumacetat eingetragen, unter Rühren wird 6 Stunden auf 70°C erhitzt, dann destilliert man zwischen 80°C und 130°C ein Gemisch von Essigsäure und o-Dichlorbenzol. Nach beendeter Destillation werden 12 Teile p-Toluolsulfonsäure eingetragen und die Temperatur während 8 Stunden auf 175–180°C erhöht, wobei das abdestillierte o-Dichlorbenzol ersetzt wird. Man läßt auf 100°C abkühlen, filtriert, wäscht den Rückstand erst mit heißem o-Dichlorbenzol, sodann mit Äthanol, danach mit heißem Wasser, schließlich mit kaltem Wasser und trocknet ihn.

Man erhält so das Pigment der Formel



das Kunststoffe in rötlich blauen Tönen mit ausgezeichneten Migrier- und Lösungsmittlechtheit färbt.

Nachbehandlung

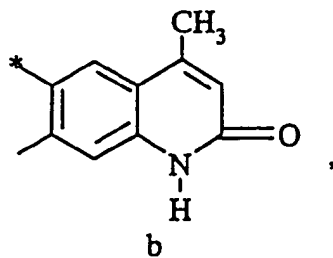
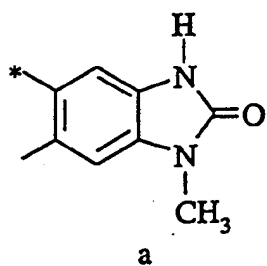
10 Teile des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments werden in Gegenwart von 30 Teilen NaCl und 150 Teilen Aceton in einer Kugelmühle von 0,5 l Fassungsvermögen mit 1 kg Stahlkugeln von 4 mm Durchmesser während 72 Stunden gemahlen. Das erhaltene Mahlgut wird mit einem Sieb von den Kugeln abgetrennt, filtriert und mit 2000 Teilen Wasser salzfrei gewaschen. Das Pigment wird bei 80°C im Vakuum getrocknet.

In Analogie zu den Angaben in Beispiel 1 werden die Pigmente der Formel I, worin die Ringe A den nachstehenden Formeln a bis o entsprechen, hergestellt.

Tabelle I

Beispiel	Ring A	
2	a	5
3	b	10
4	c	
5	d	15
6	e	
7	f	20
8	g	
9	h	
10	i	25
11	j	
12	k	30
13	l	
14	m	
15	n	35
16	o	

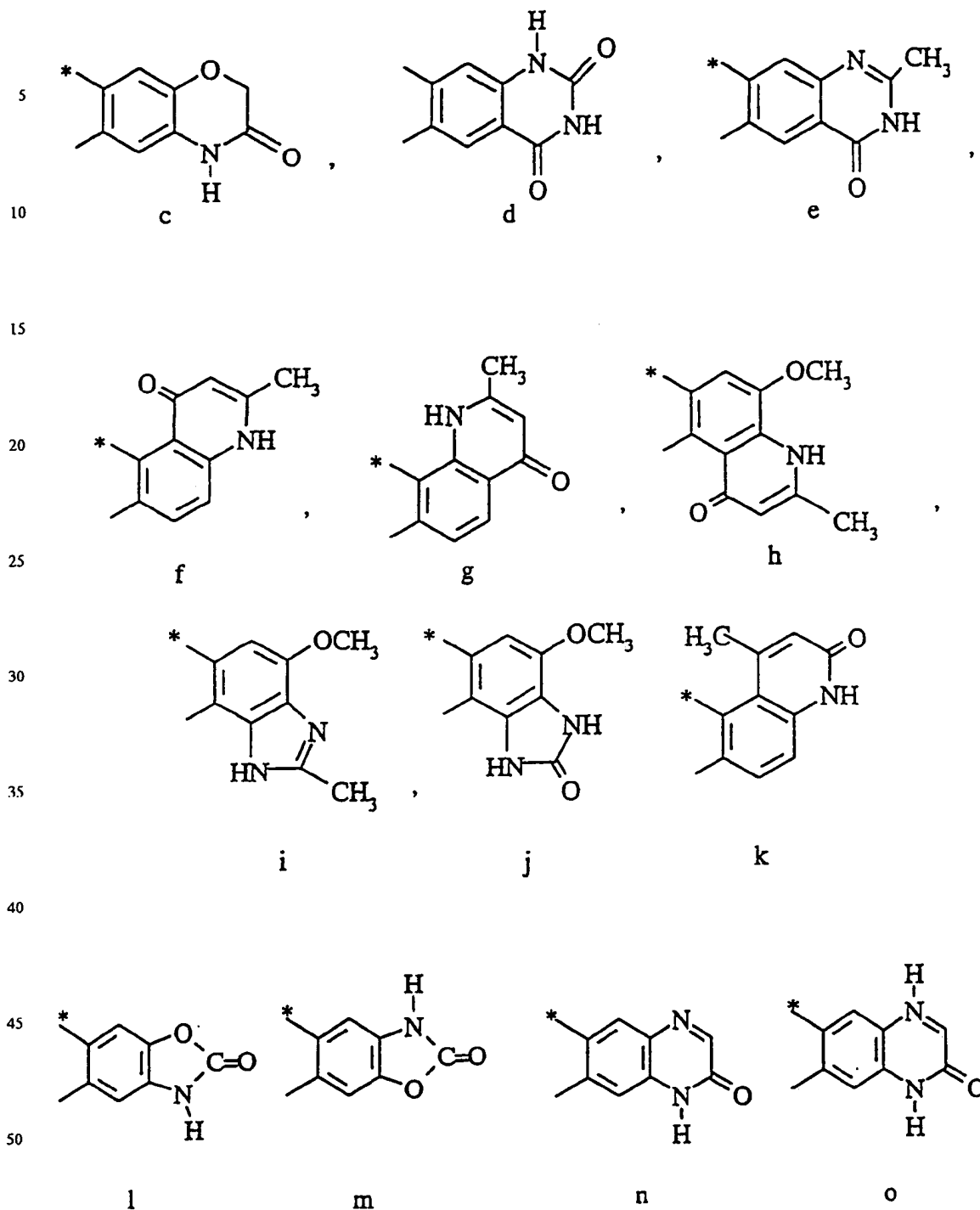
Die Gruppen a-o sind wie folgt:



55

60

65



Anwendungsbeispiel 1

4 Teile des Pigments gemäß Beispiel 1 werden mit
 96 Teilen einer Mischung aus
 50 Teilen einer 60%-igen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharzlösung in Butanol,
 10 Teile Xylol und
 10 Teile Äthylenglykolmonoäthyläther
 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Mi-
 nuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120°C eingebrannt. Man erhält so einen brillant rotstichig
 violetten Film mit sehr guter Migriechtheit sowie guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

Anwendungsbeispiel 2

Beispiel für die Herstellung einer 0,1% gefärbten PVC-Folie (Verschnitt Buntpigment zu Weißpigment 1 : 5):
 16,5 Teile eines Weichmachergemisches, bestehend aus gleichen Teilen Dioctylphthalat und Dibutylphthalat, werden mit
 0,05 Teilen Pigmentfarbstoff gemäß Beispiel 1 und
 0,25 Teilen Titandioxyd gemischt. Dann werden

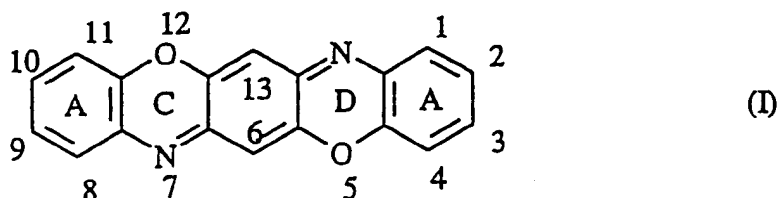
33,5 Teile Polyvinylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird 10 Minuten auf einem Zweiwalzenstuhl mit Friktion gewalzt, wobei das sich bildende Fell mit einem Spatel fortlaufend zerschnitten und zusammengerollt wird. Dabei wird die eine Walze auf einer Temperatur von 40°C, die andere auf einer Temperatur von 140°C gehalten.

Anschließend wird das Gemisch als Fell abgezogen und 5 Minuten bei 160°C zwischen zwei polierten Metallplatten gepreßt.

So erhält man eine rotstichig violett gefärbte PVC-Folie von hoher Brillanz und sehr guter Migrations- und Lichtechtheit.

Patentansprüche

1. Die Triphendioxan-Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig voneinander, linear, in 2,3- und 9,10-Stellung, oder angular in 1,2- und 8,9- oder in 3,4- und 10,11-Stellung, anelliert, Ringe mit den Restgliedern der Formeln $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{NH}-$, $-\text{CR}_1=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}_2=\text{N}-$, $-\text{CR}_2=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{CR}_1=\text{N}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{N}-$ oder $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CHR}_1-\text{NH}-$ enthalten,

R_1 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Phenyl,

R_2 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Phenyl,

m 1 oder 2 bedeuten und

wobei die angularen Moleküle in 3- und 10-Stellung, bzw. in 2- und 9-Stellung je eine C_{1-2} -Alkoxygruppe tragen können.

2. Verfahren zur Herstellung der Triphendioxazin-Verbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon mit 2 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel II



worin n 1, 2 oder 3 bedeutet, in Gegenwart einer organischen Carbonsäure, insbesondere para-Toluol-Sulfonsäure, kondensiert.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1 als Pigmente, zum Färben von Kunststoffmassen.

- Leerseite -
